

## JP2001006633A

Publication Title:

MANUFACTURE OF BATTERY

Abstract:

Abstract of JP 2001006633

(A) Translate this text PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a battery using a laminate film as an external material having a high strength of a seal part, in particular, high exfoliation strength of a leadout electrode takeout part and also assuring a high reliability and safety without dropping the battery performance. SOLUTION: A method according to the present invention is to manufacture a battery equipped with a power generating element 1 including a positive electrode, negative electrode and electrolyte, and a laminate film 2 consisting of a metal foil and polymer resin layer to serve as an external material in which the power generating element 1 is encapsulated.; When this power generating element 1 is to be encapsulated by the laminate film 2, the seal part of the film 2 is heated and attached in fusion, and this region of fusion attachment is overlapped on leadout electrodes 3a and 3b led out from the positive and negative electrodes, and the area crossing the overlapping part in the circumferential direction of the seal is irradiated with an electron beam.

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-6633

(P2001-6633A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース\* (参考)

H 0 1 M 2/02

H 0 1 M 2/02

Z 5 H 0 1 1

審査請求 有 請求項の数11 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平11-178771

(22) 出願日 平成11年6月24日 (1999.6.24)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 坂内 裕

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(72) 発明者 屋ヶ田 弘志

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

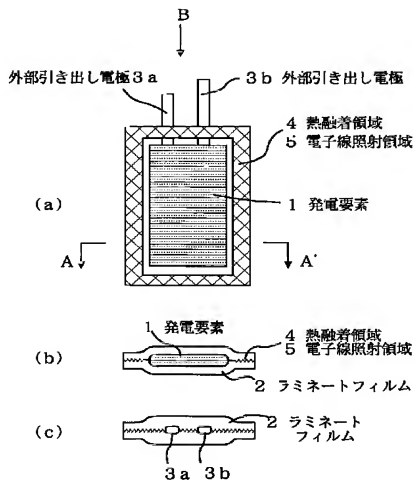
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 電池の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 本発明は、ラミネートフィルムを外装材として用いる電池構造において、電池性能を低下させることなく、封口部の強度、特に外部引出し電極取り出し部分の剥離強度が高く、信頼性と安全性の高い電池を製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極、負極および電解質を含む発電要素と、この発電要素を封入する外装材として金属箔および高分子樹脂層が積層されたラミネートフィルムを備えた電池の製造方法において、前記発電要素をラミネートフィルムで封入する際に、前記ラミネートフィルムの封口部を熱融着した後、この熱融着された領域と前記正極および負極からそれぞれ外部に引き出されている外部引出し電極との重なり部分を封口周方向に横切る領域に、電子線を照射することを特徴とする電池の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および電解質を含む発電要素と、この発電要素を封入する外装材として金属箔および高分子樹脂層が積層されたラミネートフィルムを備えた電池の製造方法において、

前記発電要素をラミネートフィルムで封入する際に、前記ラミネートフィルムの封口部を熱融着した後、この熱融着された領域と前記正極および負極からそれぞれ外部に引き出されている外部引出し電極との重なり部分を封口周方向に横切る領域に、電子線を照射することを特徴とする電池の製造方法。

【請求項2】 正極、負極および電解質を含む発電要素と、この発電要素を封入する外装材として金属箔および高分子樹脂層が積層されたラミネートフィルムを備えた電池の製造方法において、

前記ラミネートフィルムの封口部を熱融着した後、電子線が前記発電要素に照射されるのを防止しながら、熱融着された領域の少なくとも一部に電子線を照射することを特徴とする電池の製造方法。

【請求項3】 前記の電子線照射の際に、電子線から前記発電要素を遮蔽する手段を用いることを特徴とする請求項2記載の電池の製造方法。

【請求項4】 前記発電要素を遮蔽する手段として、電子線を遮蔽する遮蔽物を前記発電要素部分上に設置することにより遮蔽することを特徴とする請求項3記載の電池の製造方法。

【請求項5】 熱融着された領域の中の電子線の照射領域は、封口周方向の全域に渡ることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項6】 熱融着された領域の封口周方向の一部に対して、電子線を照射しない電子線未照射部分を設けることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項7】 熱融着された領域（但し、外部引出し電極との重なり部分を除く。）の封口周方向の一部に対して、電子線を照射しない電子線未照射部分を設けることを特徴とする請求項1記載の電池の製造方法。

【請求項8】 前記ラミネートフィルムが、熱融着する領域に電子線反応性化合物を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項9】 前記ラミネートフィルムが、熱融着する領域の封口周方向に電子線反応性化合物を含む部分と電子線反応性化合物を含まない部分を有していることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の電池の製造方法。

【請求項10】 前記電子線反応性化合物が、アクリル系化合物であることを特徴とする請求項8記載の電池の製造方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の製造方法によって製造された電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池の製造方法に関し、詳しくはラミネートフィルムを外装材として用いる電池の信頼性の優れた製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の携帯用電子機器の小型化、軽量化に伴い、そのエネルギー源となる電池にも同様の要求が高まっている。現在主流となっているリチウムイオン二次電池は、電解液を使用するため、漏液防止等の面から金属缶等の剛直な外装材を必要とし、軽量化、薄型化には限界があると考えられている。電池の軽量化、薄型化を実現するためには電解液を高分子ゲル等に置き換えるとともに、金属缶以外の外装材を用いることが必要とされる。こうした目的で使用される外装材としては、一般に高分子樹脂フィルムに比べて水分や有機電解液の透過阻止性能が高いアルミニウム箔と高分子樹脂フィルムを積層したラミネートフィルムが用いられている。ラミネートフィルムは、封口面側にポリエチレンフィルムあるいはポリプロピレンフィルム等の熱融着性が良好な合成樹脂フィルムを積層するとともに、反対側にはポリエステルフィルム等の保護フィルムを積層したものが用いられている。電池の封口方法は、正極、負極、電解質からなる発電要素をラミネートフィルムにて挟持し、発電要素外周部分を加熱器具を用いて熱融着するものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ポリエチレンやポリプロピレン等を熱融着のみで圧着する従来の電池の封口方法では、100℃以上における耐熱性が不足し、樹脂の軟化等により封口部が剥がれる問題がある。また、常温でも封口強度が弱く、発電要素の膨張および電池内部におけるガス発生等により電池の内部圧力が上昇した場合に封口部が剥がれる問題もあり、極端な場合には、電解液の漏液が生じ、電池の信頼性と安全性が低下する。

【0004】特開11-86807号公報には、正極、負極、電解液等を金属層とプラスチック層からなるラミネートシート封入袋に入れてヒートシールした後、γ線をを用いた放射線処理をするとき液漏れ防止に効果があることが示されている。放射線処理の方法としては、電池を段ボール箱に詰めて段ボール箱ごとに放射線処理を行ったり、コンベアの上に並べて放射線処理をすることが記載されている。また放射線として、γ線の他に電子線も用いるとしているが、具体例は記載されていない。

【0005】しかし、本発明者の検討によれば、発電要素に対して電子線を照射すると、電解液の分解等が生じ電池性能が低下する問題があった。また、正極および負極から引き出されている外部引出し電極とラミネートフィルムとの接着部分は、最も液漏れの生じやすい部分であるが、特開11-86807号公報の方法では、

十分な密着性が得られない問題があった。

【0006】また、特開7-78604号公報では、正極、負極の集電体を兼ねる2枚のシート状端子板の周縁部間に、シール材を介在させて熱融着して発電要素をシート状端子板の間に密封した電池構造で、シール材として電子線を予め照射した変成ポリエチレンを用いる。しかし、この方法は、シール材のみの改質に関するものであり、外装材としてラミネートフィルムを用いて発電要素を密封する構造において密着性および封口強度を改善するものではない。

【0007】ところで、電池内部のガス圧が上昇したときに電池が破裂するのを防止するために、ガスを適当に外部に逃す安全弁を設けることが知られている。例えば、特開11-86823号公報では、ラミネートフィルムを外装材として用いた電池構造で、周囲の封止部の一部に他の部分より耐圧性能を低くした部分を設け、内部圧が上昇したときに耐圧の低い部分からガスを抜くようにすることが記載されている。しかし、この方法で耐圧の低い部分を設けるのに、融着材を他の部分と異なるものを用いたりする必要があるので製造が煩雑であったり、また、封口部全体が熱融着で形成されているので前述のように全体の耐熱性が不十分である。

【0008】本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたものであり、ラミネートフィルムを外装材として用いる電池構造において、電池性能を低下させることなく、封口部の強度、特に外部引出し電極取り出し部分の剥離強度が高く、信頼性と安全性の高い電池を製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】また、本発明は、ラミネートフィルムを外装材として用いる電池構造において、封口部を全体として高い強度に保ちながら、異常が生じて内部圧が上昇したときに、特定の部分からガスが抜ける安全機構を備えた信頼性と安全性の高い電池を生産性良く簡便に製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極、負極および電解質を含む発電要素と、この発電要素を封入する外装材として金属箔および高分子樹脂層が積層されたラミネートフィルムを備えた電池の製造方法において、前記発電要素をラミネートフィルムで封入する際に、前記ラミネートフィルムの封口部を熱融着した後、この熱融着された領域と前記正極および負極からそれぞれ外部に引き出されている外部引出し電極との重なり部分を封口周方向に横切る領域に、電子線を照射することと特徴とする電池の製造方法に関する。

【0011】このように、熱融着により電池を封口後、熱融着領域に電子線を照射することにより、熱融着樹脂層内に架橋構造が形成される。そのため、ラミネートフィルムに用いられている樹脂の耐熱性が向上すると共

に、密着性が向上し封口強度が改善される。即ち、2枚のフィルムが熱融着で接合された領域では、2枚のフィルム間の樹脂が熱で溶融されて混ざり合った状態に加え、さらに架橋により強固に結合される。特に、外部引出し電極との重なり部分に電子線を照射することにより、外部引き出し電極に接触して封口している高分子樹脂層の耐熱性および封口強度を向上させることができるので、液漏れを防止し、信頼性の高い電池を製造することができる。

【0012】また、本発明は、正極、負極および電解質を含む発電要素と、この発電要素を封入する外装材として金属箔および高分子樹脂層が積層されたラミネートフィルムを備えた電池の製造方法において、前記ラミネートフィルムの封口部を熱融着した後、電子線が前記発電要素に照射されるのを防止しながら、熱融着された領域の少なくとも一部に電子線を照射することと特徴とする電池の製造方法に関する。

【0013】このように、電子線が発電要素に対して照射しないようにすることにより、 $LiPF_6$ のような電子線の照射により分解し易い塩等を含む電解質を用いた場合でも、電池性能を低下させることなく、封口部の強度、特に外部引出し電極取り出し部分の剥離強度の高い電池を製造することができる。

【0014】ここで、電子線の照射は、熱融着された領域に対して、発電要素を囲んで封口周方向の全域に渡って照射するようにすると、電池周囲のすべてに渡り封口強度が向上するので、信頼性の高い電池を製造することができる。

【0015】また、本発明では、熱融着された領域の中で、発電要素を囲んで封口周方向の一部分に対して電子線の照射を行わないようにしてもよい。このように、封口周囲の一部に、電子線未照射部分を設けると、その部分は電子線を照射したところ比べて剥離強度が小さいので、電池内部で異常な圧上昇が生じたときに、未照射部分が優先的に剥離し、封口部の剥離箇所の予測が可能になり、ガス放出の安全機構として機能させることができる。本発明の方法によれば、このような安全機構を有する電池を、量産性良く製造することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】図1((a)平面図、(b)A-A'断面図、(c)B方向側面図(外部引き出し電極側))は、本発明により製造される電池の一例を模式的に示したものであり、封着されたラミネートフィルム2の間に発電要素1が挟まれた構造である。正極および負極と接続された外部引き出し電極3a、3bが、電池の外側に引き出されている。

【0017】発電要素は、正極、負極および電解質を含むものであり、通常の電池における発電要素であれば特に制限なく本発明の製造方法を適用し得るものである。例えば、リチウム一次電池、ニッケル水素電池、リチウ

ムイオン二次電池等の製造に用いることが可能である。この中でも、リチウムイオン二次電池の製造に用いることが好ましく、特に、リチウム・マンガ複合酸化物(好ましくは、スビネル型マンガン酸リチウム)を正極活物質に用いる電池の製造に用いると、リチウム・マンガ複合酸化物を用いることによる安全性と相俟って極めて安全性の高い電池を得ることができる。

【0018】一般的なリチウムイオン二次電池における発電要素は、リチウム・マンガ複合酸化物、コバルト酸リチウム等の正極活物質が正極集電体上に塗布形成された正極と、リチウムをドーパ・脱ドーパ可能な炭素材料を負極集電体上に塗布形成した負極とを、セパレータを挟んで対向させ、それにリチウム塩を含む電解液(水系、有機溶媒系)を含浸させて形成されたものである。

【0019】発電要素の形状は特に制限はなく、円筒形であっても、封口のしやすさ等の理由から平板な形状が好ましく、図1に示したように角形のものが好ましい。角形には、セパレータを挟んで正極と負極を多数積層した積層型、正極、負極およびセパレータを巻き回した巻回型等が含まれる。

【0020】本発明に用いられるラミネートフィルムは、金属箔および高分子樹脂層が積層されたものであって、少なくとも封口面側(発電要素側)に、熱融着が可能でしかも電子線照射効果が得られるような高分子樹脂層(封着層)が来るように構成されている限り、層数は限定されない。例えば、アルミニウム箔を間に、封口側にこのような高分子樹脂層(封着層)、反対側にポリエチレン等の保護フィルムを積層した3層構造のラミネートフィルムを挙げることができる。

【0021】ラミネートフィルムの高分子樹脂層(封着層)は、少なくとも封着領域部分が、熱可塑性を有して熱融着することが可能で、しかも電子線照射により架橋構造を形成し得る樹脂組成物で形成されることが好ましい。即ち、この高分子樹脂層は、単独の高分子樹脂、複数の高分子樹脂の混合物、高分子樹脂に電子線反応性化合物を添加・混合(塗布等を含む)したもの等を用いることができる。例えば、電子線分解型の高分子樹脂であっても電子線反応性化合物を添加した樹脂組成物であれば用いることが可能である。

【0022】例えば、ポリエチレン(高・中・低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン)およびポリプロピレン等のポリオレフィンホモポリマー;プロピレン-エチレン共重合体、プロピレンおよび/またはエチレンとブテン-1などの $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等のポリオレフィン共重合体;エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、エチレン-メチルアクリレート共重合体(EMA)、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(EGMA)等の変性ポリオレフィン等の $-(CH_2-CHX)-$ 一なる繰返し単位(Xは、H、 $CH_3$ 等の

置換基)を有する高分子樹脂等を挙げることができる。

【0023】また、ポリイソブチレン、ポリメタクリレート、ポリフッ化ビニリデン等の電子線分解型の高分子樹脂であっても、次に説明するような電子線反応性化合物を添加する場合は使用可能である。

【0024】高分子樹脂層(封着層)が、高分子樹脂に電子線反応性化合物を添加・混合(塗布等を含む)した組成物で形成されている場合において、電子線反応性化合物としては、電子線の照射により反応する化合物であれば特に限定されないが、多官能であって架橋構造を形成しうるものが好ましい。例えば、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジソシアネートウレタンポリマー等の多官能アクリル系化合物;メチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の単官能アクリル系化合物;多官能アクリル系化合物と単官能アクリル系化合物との混合物;3,4-エポキシシクロヘキサリルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサリルカルボキシ-1,4-(6-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサリルメチルカルボキシ)ブタン等の脂環式エポキシ化合物;ビニルピロリドン、ビニルアセテート、ビニルピリジン、スチレン等のビニル化合物等を用いることができる。

【0025】これらの中でも、価格、および入手の簡便性の面からアクリル系化合物が好ましい。

【0026】これらの電子線反応性化合物は、高分子樹脂層(封着層)の全体に混入されていても、また封着領域の表面にだけ塗布されていてもよい。

【0027】このように電子線反応性化合物が封着領域に存在することにより、大線量の電子線を照射した場合に発生する気体や封着層の硬化および分解等による電池封口部の強度の低下を防止することができる。

【0028】次に本発明の製造方法の例を工程順に説明する。

【0029】まず、外部引出し電極が接続された発電要素をラミネートフィルムで包む。図1の形態では、2枚のラミネートフィルムの間に角形の発電要素を挟み4辺を封着した形態を示したが、例えば1枚のラミネートフィルムを半分で折り返して3辺を封着するようにしたり(図6参照)、予め袋状に成形したラミネートフィルムを用意し、その中に発電要素を入れてから残りの1辺を封着するようにしてもよい。また、曲線状に封着してもよい。以下、2枚のラミネートフィルムを用いた封口方法を例に説明する。

【0030】発電要素をラミネートフィルムに包んだ後、図2に示すように、発電要素1の周囲を熱融着し、熱融着領域4を形成する。熱融着の温度等の条件は、用

いるラミネートフィルムの高分子樹脂層(封着層)等の材料等を考慮して適宜選択することができる。

【0031】次に、熱融着領域に対して、電子線を照射する。本発明の1態様においては、図3(外部引き出し電極部分の拡大図)の電子線照射領域5として図示したように、熱融着領域4と外部引き出し電極3a、3bとの重なり部分を封口周方向に横切る領域に電子線を照射すればよい。この部分は、通常の熱融着では、接着強度が最も小さい部分であるが、電子線照射により剥離強度を向上することができる。

【0032】尚、本出願において封口周方向、封口幅方向とは、図3に示すように、封口の周囲の沿った方向を封口周方向、電池内部から外部に向かう方向を封口幅方向というものとする。

【0033】図3では、熱融着領域4と外部引き出し電極3a、3bとの重なり部分の一部に照射するようにしているが、重なり部分全体が照射されるようにしてもよい。

【0034】本発明において、引き出し電極は、裸の金属のまま引き出されていても、あるいは封口部に当たる部分等が予め樹脂で包まれて絶縁されていてもどちらでもよい。引き出し電極が裸の金属のまま引き出されているときでも、樹脂内で架橋が生じることにより、耐熱強度が向上すると共に、金属に対する密着性も向上する。また、引き出し電極が樹脂に包まれているときは、それらの樹脂との熱融着と架橋により、耐熱性の向上と封口強度の改善を図ることができる。従って、本発明によれば、外部引き出し電極部分の耐熱性および封口強度を向上させることができるので、液漏れを防止し、信頼性の高い電池を製造することができる。

【0035】また、図4は、発電要素の周囲の封口周方向全域に渡って電子線を照射した例である。この例では、周囲全部の強度が向上し、熱融着だけでは得られない極めて信頼性の高い電池を製造することができる。この場合、電子線の照射範囲は、熱融着領域の幅の全体が照射されるようにしても、図4のようにそれより小さい幅で照射されるようにしてもどちらでもよい。量産時の簡便性の面から、熱融着幅と同じか、または小さいことが好ましい。

【0036】本発明に用いる電子線の照射線量は、特に限定されないが、電子線反応性化合物を用いないときは、電子線の照射量が大きすぎると熱融着領域に気体発生による膨張や封着層の硬化および分解等が生じる場合があるので、架橋効率と封着層保護の面から40Mrad以下が好ましく、さらに30Mrad以下、特に10~20Mrad程度が好ましい。

【0037】また、電子線反応性化合物を用いるときは、気体発生による膨張や封着層の分解等を抑制できるため、電子線反応性化合物を用いない場合と比較して電子線照射量を大きくできるが、電子線照射量の増加に伴

い発熱量も増加する等の問題があるため、50Mrad以下が好ましく、さらに40Mrad以下、特に15~30Mrad程度が好ましい。

【0038】また、本発明では、特に発電要素に対して電子線が照射されないようにすることが好ましく、そのために電子線の飛翔方向を制御したり、電子線を遮蔽する手段を用いることが好ましい。

【0039】電子線を遮蔽手段は、発電要素に到達する電子線の照射線量を0Mradにできる面密度を有する材質で形成した遮蔽物を、線源と発電要素の間に設置すればよい。例えば、電子線照射装置側に発電要素部分と同形状のマスクを設ける方法、発電要素に近接して板状や凹状の遮蔽物を発電要素上に設置する(または、被せる)方法等が挙げられる。量産時の簡便性の面から板状または凹状の遮蔽物を、発電要素上に設置する(または、被せる)方法が好ましい。

【0040】遮蔽物を形成する材料としては、例えばアルミニウム、鉄、鉛、チタン、銅等の金属材料、ガラス材等を用いることが可能であり、加工、成形性の面からアルミニウム、鉄等の金属材料が好ましい。

【0041】このように発電要素に対して電子線が照射されないようにすると、電子線照射により分解しやすい $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を用いた発電要素の場合でも、サイクル特性、温度特性、電池の内部抵抗等の電池性能を劣化させることなく、封口強度の大きな信頼性の高い電池を得ることができる。

【0042】また、本発明の1態様においては、図5(a)全体図、(b)拡大図に示すように、熱融着された領域の封口周方向の一部分に対して、電子線を照射しない電子線未照射部分6を設ける。

【0043】この態様では、電子線照射領域5では封口強度が大きく、一方電子線未照射部分6では熱融着だけによる強度であるので電子線照射領域より封口強度が小さい。このように電池の封口強度に変化をつけることにより、非常時における電池の封口部の剥がれる箇所が電池作製時に予測可能となり、安全弁と同様の機能を付加することができる。

【0044】電子線未照射部分の形状は、任意に取ることができるが、装置の簡便性の面から矩形、台形、三角形等の単純な形状が好ましい。この形状の例を図6に示す。この図6では、一枚のラミネートフィルムを折り返し、3辺を封着した形態であり、外部引き出し電極3が引き出されている辺に電子線未照射部分6を設けた例である。電子線未照射部分の形状は、図6(a)では矩形状、図6(b)では三角形である。また、図6(c)のように、電子線未照射部分が幅方向の途中までで止まるようにしてもよい。このようにすると、電子線未照射部分を設けたところでは、熱融着と電子線照射と両方の処理より強固に封着された部分の幅が狭くなるので、内部

圧が高くなったときにこの部分からガスが漏れ、安全弁として働く。

【0045】電子線未照射領域を設ける方法としては、特に限定されず、電子線に対する遮蔽物を用いる場合は、図7(a)に示すように、遮蔽物8の形状を、熱融着領域の一部を封口幅方向に覆う舌片部9を有する形状としたり、熱融着封口部に別途新たな遮蔽物を設ける方法等が挙げられる。このときの厚さは、図7(b:断面図)に示すように舌片部9の厚みを発電要素を覆う部分と同じ厚さにしてもよいが、図7(c:断面図)に示すように、熱融着封口部上で厚みの傾斜を設けてもよい。このように厚みの傾斜を設けると、電子線の照射強度に変化をつけることができ、その結果外側に向かって封口強度が向上する。

【0046】また、電子線未照射領域は、2箇所以上に設けてもよいが、通常は1箇所である。

【0047】また、本発明の異なる1態様においては、ラミネートフィルムの高分子樹脂層(封着層)を、高分子樹脂に電子線反応性化合物を添加・混合(塗布等を含む)した組成物で形成し、その際に、熱融着領域の封口周方向の一部分に箇所において、電子線反応性化合物を添加・混合しない領域を設けて置くことができる。そして、熱融着後、電子線照射の際に、熱融着領域の封口周囲方向の全域に照射したとしても、電子線反応性化合物を添加・混合しない領域では、架橋反応が生じないため、熱融着だけによる封口強度を示し、その他の部分では電子線照射によってさらに大きな封口強度を示す。その結果、前述の電子線未照射領域を設けた態様と同様の結果が得られる。尚、電子線反応性化合物を添加・混合しない領域に対しては、電子線を照射しても照射しなくてもどちらでもよい。

【0048】このような高分子樹脂層(封着層)は、電子線反応性化合物を樹脂層の表面に塗布して形成する方法を用いて、所定箇所に塗布しない領域を設けることで簡単に製造することができる。

【0049】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0050】[実施例1~4]ポリエチレン樹脂(封着層、厚み100 $\mu$ m)、アルミニウム(50 $\mu$ m)、ポリプロピレン(20 $\mu$ m)の順に積層した構造を有するラミネートフィルムを加熱治具を用いて250℃にて3秒間の熱融着を行い、加速電圧250kVの電子線照射装置を用いてラミネートフィルムに対し、照射量を各々実施例ごとに5Mrad、10Mrad、15Mrad、20Mradと変更して電子線を照射して試料を作製した。電子線照射後のラミネートフィルムに対して熱機械分析装置を用いて50g/minの荷重増加速度で500gまで25℃にてT<sub>z</sub>剥離強度測定、および5g/mmの一定荷重にて昇温クランプ測定を行った。結果を表1及び図8に示す。表及び図より明らかなように封口強度、耐熱性共に電池として十分に使用可能であり、電子線照射の効果は顕著であることがわかった。

【0051】[比較例1]実施例1で用いたものと同じラミネートフィルムを用い、電子線を照射せず、熱融着のみを行い、実施例1と同様の分析を行った。結果を表1及び図8に示す。表より明らかなように電子線を照射しない場合、封口強度、耐熱性共に電池として使用に耐えないことがわかった。

【0052】[実施例5~8]ポリプロピレン樹脂(封着層、厚み70 $\mu$ m)、ポリエチレンテレフタレート(20 $\mu$ m)、アルミニウム(50 $\mu$ m)、ポリエチレンテレフタレート(20 $\mu$ m)の順に積層した構造を有するラミネートフィルムを用い、加熱温度を300℃とした以外は実施例1と同様に操作して、実施例ごとに照射量を変更して電子線を照射して試料を作製し、分析を行った。結果を表1に示す。表より明らかなように封口強度、耐熱性共に電池として十分に使用可能であることがわかった。

【0053】[比較例2]実施例5で用いたラミネートフィルムを用い、電子線は照射せず、熱融着のみを行って試料を作製し、実施例1と同様の分析を行った。結果を表1に示す。表より明らかなように電子線を照射しない場合、封口強度、耐熱性共に電池として使用に耐えないことがわかった。

【0054】

【表1】

実施例・比較例	T字剥離強度測定による 重5%時の応力 (単位: g/mm)	昇温クリープ測定による 200℃における伸び (単位: %)
実施例1: 5Mrad	32	4.0
実施例2: 10Mrad	105	2.9
実施例3: 15Mrad	118	2.5
実施例4: 20Mrad	126	2.1
実施例5: 5Mrad	61	2.5
実施例6: 10Mrad	68	2.1
実施例7: 15Mrad	75	2.0
実施例8: 20Mrad	87	2.1
比較例1: 未照射	28	120℃にて剥離
比較例2: 未照射	35	180℃にて剥離

【0055】〔実施例9〕実施例1で用いたものと同じラミネートフィルムを用い、対向する熱融着層の表面にトリメチロールプロパントリメタクリレートを塗布し、加熱治具を用いて200℃にて3秒間の熱融着を行い、加速電圧250kVの電子線照射装置を用いてラミネートフィルムに対し50Mradの線量の電子線を照射した。熱融着層には変化が見られなかった。実施例1と同様に分析した結果、T字剥離強度は、94g/mm、昇温クリープ測定の結果は、3.6%であった。

【0056】尚、実施例9で、熱融着層の表面には何も塗布しなかった場合は、熱融着層には内部に気体の発生による膨張や熱融着層の一部にフィルムの硬化や剥がれが見られる場合もあった。

【0057】〔実施例10〕アルミニウム箔上に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を活性物質として用いた活性物質層を塗布した正極と、銅箔上にグラファイトを活性物質として用いた活性物質層を塗布した負極との間にセパレータを挟んで、 $\text{LiPF}_6$ を電解質塩とするエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの重量比3:7からなる電解液を用いた発電要素を、実施例1で用いたものと同じラミネートフィルムにて挟持した。ラミネートフィルムの周囲を、加熱治具を用いて250℃にて3秒間の熱融着した。発電要素上のラミネートフィルムの電子線照射面側に厚み5mmのアルミニウムの板を設置し、加速電圧250kVの電子線照射装置を用いて15Mradの線量の電子線を照射した。

【0058】サイクル特性、温度特性、電池の内部抵抗等の電池性能を測定したところ、電子線照射による影響は全くなかった。20℃のサイクル特性の結果を図9に示す。

【0059】また、得られた電池に対して、130℃にて3時間の高温保管試験、及び45℃にて3℃、12Vの過充電試験等の安全性試験を行った。電池自体には膨張は見られたが、電池封口部の剥がれは見られなかった。

【0060】〔実施例11〕実施例10と同様にして、発電要素をラミネートフィルムで挟んでその周囲を熱融着した。アルミニウム板の一部に図7に示したような舌

片部を設けた遮蔽材を用いて(但し、断面形状は図7(b))、熱融着した領域の電子線照射面側の一部を覆うようにして電子線を照射した。得られた電池の試験を実施例10と同様に行った。高温保管試験、過充電試験共に電池の膨張に伴い電子線未照射部分のみに封口部の剥がれが生じた。即ち、電池封口部の剥がれる箇所を電池作製時に特定できることが確認できた。

【0061】〔比較例3〕実施例10と同様にして、発電要素をラミネートフィルムで挟んでその周囲を熱融着した。その後電子線照射を行わず、実施例10と同様の試験を行った。高温保管試験、過充電試験共に電池の膨張に伴い封口部に剥がれが生じ、試験後の電池の重量が減少した。このとき剥がれが生じた箇所は、電池作製時に予測不可能であったが、外部引き出し電極周辺の剥がれが特に大きかった。

【0062】〔比較例4〕実施例10と同様にして、発電要素をラミネートフィルムで挟んでその周囲を熱融着した。その後電子線遮蔽材を用いずに電池全面に電子線の照射を行った。電子線照射後の電池には膨張が見られ、サイクル特性等の電池性能も実施例10と比較して明らかな劣化が見られた。20℃のサイクル特性の結果を図9に示す。

【0063】〔発明の効果〕本発明によれば、ラミネートフィルムを外装材として用いる電池構造において、電池性能を低下させることなく、封口部の強度、特に外部引出し電極取り出し部分の剥離強度が高く、信頼性と安全性の高い電池を製造する方法を提供することができる。

【0064】また、本発明によれば、ラミネートフィルムを外装材として用いる電池構造において、封口部を全体として高い強度に保ちながら、異常が生じて内部圧が上昇したときに、特定の部分からガスが抜ける安全機構を備えた信頼性と安全性の高い電池を生産性良く簡便に製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造される電池の構造を示す図である。

(a) 平面図



(b) A-A' 断面図

(c) B方向側面図

【図2】本発明の製造方法の1例を説明するための図である。

【図3】本発明の製造方法の1例を説明するための図である。

【図4】本発明の製造方法の1例を説明するための図である。

【図5】本発明の製造方法の1例を説明するための図である。

【図6】本発明の製造方法の1例を説明するための図である。

【図7】本発明の製造方法に用いられる遮蔽物の例を説明する図である。

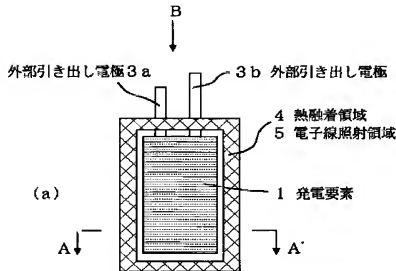
【図8】実施例1〜4、および比較例1で封着したラミネートフィルムの耐熱性を示すグラフである。

【図9】実施例10および比較例4にて作製した電池の20℃のサイクル特性を示すグラフである。

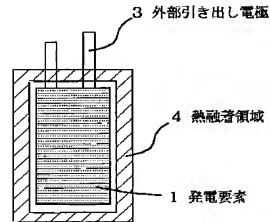
【符号の説明】

- 1 発電要素
- 2 ラミネートフィルム
- 3、3 a、3 b 外部引き出し電極
- 4 熱融着領域
- 5 電子線照射領域
- 6 電子線未照射部分
- 8 遮蔽物
- 9 舌片部

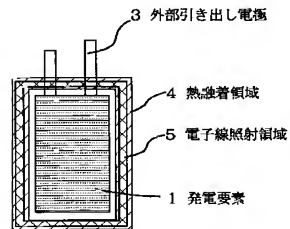
【図1】



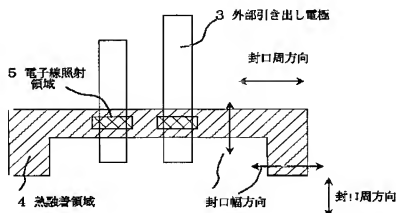
【図2】



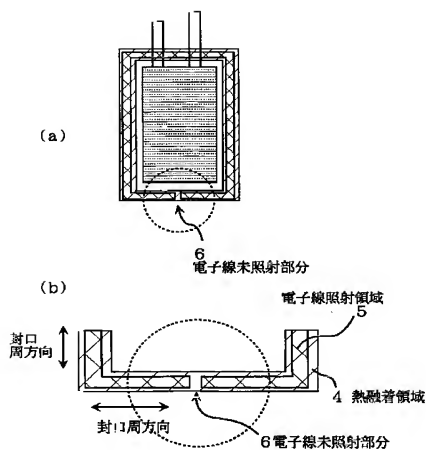
【図4】



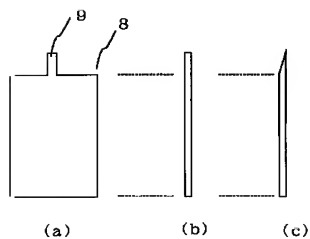
【図3】



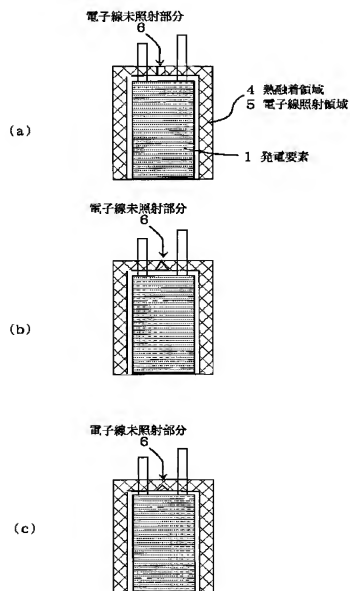
【図5】



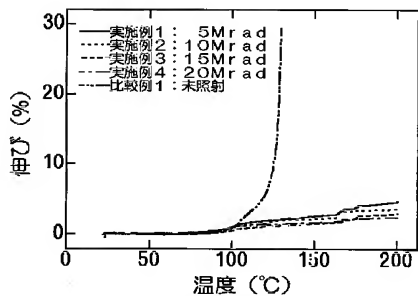
【図7】



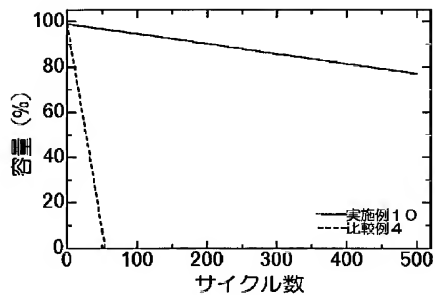
【図6】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 正春  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 長谷川 悦雄  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(72)発明者 白方 雅人  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

F ターム(参考) 5H011 AA01 AA13 CC02 CC06 CC10  
CC14 DD09 DD13